ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 343–346

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.541.11

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОНОЭТАНОЛАМИНА

© 2019 г. А. В. Тюрин[a], И. А. Солонина[a], М. Н. Родникова[a,*]

[a] Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

Измерена теплоемкость моноэтаноламина (МЭА) в области температур 120–345 K и рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса в данном температурном интервале. Показан значительный скачок теплоемкости и рассчитанных термодинамических величин при 283 K, указывающий на процесс плавления. Получен скачок теплоемкости при 160 K, связанный с процессом расстекловывания МЭА. Зафиксировано изменение температурной зависимости теплоемкости в районе 200–220 K, что коррелирует с изменением диэлектрических характеристик стекла МЭА в этой области температур.

Ключевые слова: теплоемкость моноэтаноламина, изменения энтальпии, изменения энтропии, энергия Гиббса

DOI: 10.1134/S0044453719020298

Моноэтаноламин (МЭА) – простейший представитель класса аминоспиртов. Наличие в молекуле аминной и гидроксильной групп позволяет предположить существование пространственной сетки водородных связей в конденсированных фазах этого вещества. Конформации его молекулы в газообразном, жидком и твердом состоянии были исследованы методами квантовой химии [1], колебательной спектроскопии [2] и рентгеноструктурного анализа [3]. Было показано: предпочтительность гош-конформации [1] в газовой фазе, легкость конформационного перехода при переходе в жидкую фазу [4] и превалирование транс-конформации в кристаллическом состоянии МЭА [3].

Наличие в молекуле аминной и гидроксильной групп позволяет образовать пространственную сетку водородных связей в конденсированных фазах МЭА. Физико-химические свойства этого вещества представлены в табл. 1.

Наличие пространственной сетки в жидком МЭА обусловливает сильное переохлаждение, трудность кристаллизации и легкость стеклообразования этого вещества [5]. С этими свойствами связано его применение в криобиологии [11].

Теплоемкость – одно из важнейших физико-химических свойств вещества. Его температурная зависимость является характеристикой процессов, происходящих в нем. В настоящей работе мы исследовали теплоемкость МЭА в широком температурном интервале от 120 до 345 K с целью выявить процессы, происходящие в МЭА в указанном температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЭА марки ACROS чистоты 99% применялся без дополнительной очистки. Все процедуры по заполнению кювет проводились в сухой камере в токе сухого азота. Для измерения теплоемкости МЭА в интервале температур 120–345 K использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АБК), сконструированный и изготовлен-

Таблица 1. Физико-химические свойства МЭА

Параметр	МЭА
M	61
$T_{пл}$, K	283.3
$T_{кип}$, K	443
$T_{стек}$, K	146 [5]
$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	20.5 [6]
$\Delta S_{пл}$, Дж/(моль K)	56 [6]
$\mu^{298\ K}$, D	2.27 [7]
$\rho^{298\ K} \times 10^3$, кг/м^3	1.012
$\eta^{298\ K} \times 10^{-3}$, Па с	18.95 [8]
$\varepsilon^{(298\ K)}$	31.4 [9]
$\beta_T^{(298\ K)} \times 10^{-11}$, Па$^{-1}$	38.7 [10]
$\chi \times 10^{-5}$, K^{-1}	80.7 [10]

Таблица 2. Теплоемкость МЭА в интервале температур 120–345 K

T, K	C_p°(МЭА), Дж/(K моль)	T, K	C_p°(МЭА), Дж/(K моль)
121.41	53.26	240.84	94.73
131.37	56.02	251.53	101.04
141.31	58.75	260.80	113.58
151.27	61.43	271.58	181.58
161.19	65.18	**282.79**	**7582.52**
171.12	68.16	290.11	165.69
181.07	70.69	301.43	168.26
191.04	73.24	311.93	170.76
201.07	76.27	320.19	172.79
211.26	79.04	330.46	175.39
221.26	84.37	340.54	178.07
231.03	89.73	344.59	179.23

Таблица 3. Изменение энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса МЭА в интервале температур 120–345 K

T, K	$H^\circ(T) - H^\circ(125\ \text{K})$, Дж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(125\ \text{K})$, Дж/(K моль)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(125\ \text{K})$, Дж/(K моль)
125	0	0	0
130	275.7	2.16	0.04
140	848.3	6.40	0.35
150	1449	10.54	0.89
160	2076	14.60	1.62
170	2732	18.57	2.50
180	3417	22.49	3.50
190	4133	26.35	4.60
200	4882	30.19	5.79
210	5666	34.02	7.04
220	6490	37.85	8.35
230	7357	41.71	9.72
240	8272	45.60	11.13
250	9240	49.55	12.59
260	10270	53.58	14.09
270	11550	58.41	15.63
280	25000	106.7	17.41
290	68600	261.5	24.95
298.15	69960	266.1	31.48
300	70270	267.2	32.93
310	71960	272.7	40.58
320	73680	278.2	47.92
330	75420	283.5	54.98
340	77190	288.8	61.78

ный в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево Московской обл.). Измерения проводились автоматически и контролировались компьютерно-измерительной системой. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд с внутренним объемом 1 см^3 и массой 1.6 г. с завинчивающейся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R \approx 100$ Ом). Чувствительность термометрической схемы 1×10^{-3} K, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \times 10^{-3}$ K в соответствии с МТШ-90. Конструкция и принцип работы калориметра описаны в [12]. Надежность измерительной процедуры проверена путем измерения теплоемкости меди марки особой чистоты, стандартного синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. Установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ в области температур 40–350 K составляет 0.2%. Измерения проводились в режиме ступенчатого нагревания с шагом 3 K. Необходимо отметить, что изменение регулярного хода теплоемкости (скачки, перегибы, пики) хорошо коррелирует с экстремумами на зависимости дрейфа температуры с течением времени при выравнивании температуры в калориметре после выключения нагрева в каждом калориметрическом опыте, что косвенно свидетельствует об изменении теплообмена в образце в случае превращения в этих интервалах температур.

Экспериментальные значения теплоемкости МЭА в интервале температур 120–345 K представлены в табл. 2 и на рисунке 1. Из данных по температурной зависимости теплоемкости МЭА рассчитаны изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(125\ \text{K})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(125)$ и приведенных энергий Гиббса $\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(125)$ в интервале температур 120–345 K (табл. 3).

Для расчета стандартных термодинамических функций в широком интервале температур были проведены анализ и обработка экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости. Эта задача выполнена с использованием сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [13].

Расчет весов для сплайна проводился с помощью кусочно-полиномиальной аппроксимации с выбором оптимальной степени полинома на каждом отрезке, и погрешность каждой точки вычислялась как разность между экспериментальным и сглаженным значением. Погрешность термодинамических функций рассчитывалась из среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от сглаженной кривой.

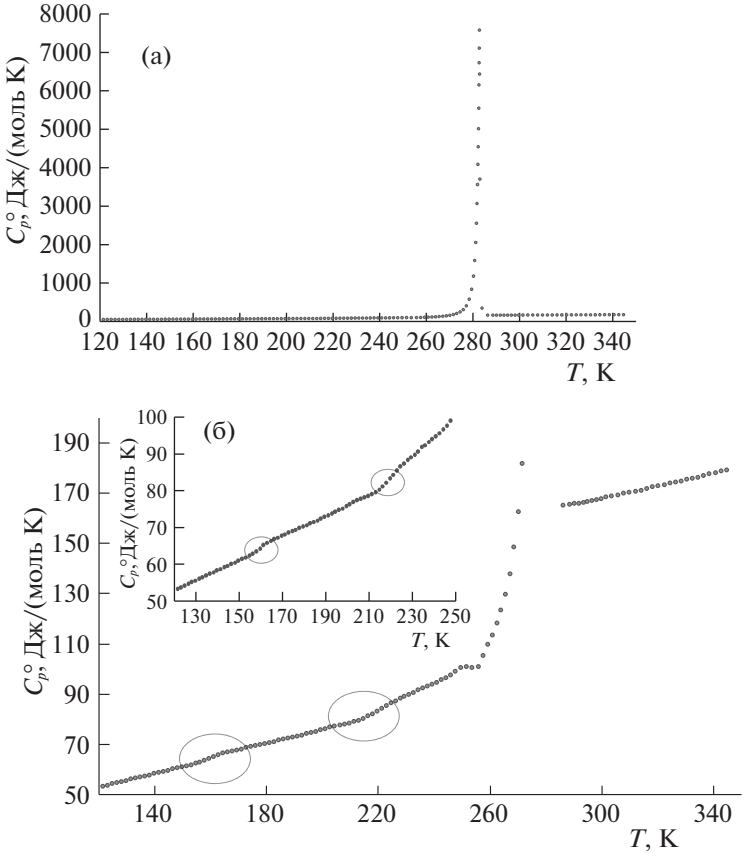

Рис. 1. Теплоемкость МЭА в интервале температур 120–345 К; а – общий вид, б – увеличение участка теплоемкости от 50 до 200 Дж/(моль К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 и на рисунке 1а виден скачок теплоемкости при температуре 282.79 К указывающий на процесс плавления МЭА. Эта температура соответствует справочным данным. Термодинамические характеристики процесса плавления – изменение энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса, рассчитанные из полученных экспериментальных данных по теплоемкости и приведенных в табл. 3, характеризуют этот процесс. Видно сильное поглощение тепла, увеличение энтропии и приведенной энергии Гиббса. На рисунке 1б показано изменение хода температурной зависимости теплоемкости МЭА в областях ~160 К и 200–220 К. При температуре ~160 К происходит расстеклование МЭА, что подтверждается данными работ [5, 14]. Изменение хода температурной кривой теплоемкости в области 200–220 К коррелирует с процессом 2, отмеченным в работе [14], посвященной исследованию диэлектрической спектроскопии аминокислот в области низких температур. Физический смысл этого процесса пока не установлен. Сделано предположение о наличие твердофазового перехода в однокомпонентной системе – связанного возможно с изменением конформации молекул в этой области температур.

Таким образом, измерена теплоемкость чистого моноаминоэтанола в интервале температур 120–345 К. Показан скачок теплоемкости при 282.79 К регистрирующий процесс плавления МЭА, что подтверждено расчетом изменения энтальпий, энтропий и приведенных энергий Гиббса. Процесс расстекловывания зафиксирован в районе 160 К. Зарегистрировано изменение хода температурной зависимости теплоемкости в области 200–220 К. Сделано предположение о процессе ликвации в однокомпонентной системе, связанным, возможно, с изменением конформаций молекул МЭА в этой области температур.

Исследование температурной зависимости теплоемкости подтверждает, сделанный ранее вывод о сильном переохлаждении жидкой фазы МЭА, о легкости стеклообразовании и трудности кристаллизации – о физико-химических свойствах, характерных для жидкостей с пространственной сеткой водородной связи.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой под-

держке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00897).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новаковская Ю.В., Родникова М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1534. DOI: 10.7868/S0044457X14110178
2. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
3. *Родникова М.Н., Солонина И.А., Соловей А.Б., Усачева Т.М.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1628. DOI: 10.7868/S0044457X13120180
4. *Новаковская Ю.В., Родникова М.Н.* // Докл. Академии наук. 2016. Т. 467. № 6. С. 679. DOI: 10.7868/S0869565216120148
5. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 882. DOI: 10.1134/S0036024415050301
6. Handbook of Phys. Chem. Properties and Environmental Fate for Organic Chem. 2006. LLC V. IV. P. 3236.
7. *Осипов О.А., Минкин В.И.* Справочник по дипольным моментам. Издательство: Высш. школа, 1965.
8. *Разумова А.Б.* // Особенности физико-химических свойств аминоспиртов и их водных растворов. Автореф. ... канд. хим наук. 1994. Ярославль.
9. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей М.: Изд-во МАИ, 1999.
10. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. С. 187.
11. *Грищенко В.И.* // Проблемы криобиологии. 2005. Т. 15. № 3. С. 231.
12. *Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
13. *Иориш В.С., Толмач П.И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583.
14. *Солонина И.А., Васильева М.А., Гринбаум (Гутина) А. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 83. DOI: . doi 10.1134/S0036024416010283